

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57—150533

⑤ Int. Cl.³
B 29 D 7/02
B 29 C 5/04

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7215—4F
6670—4F

④ 公開 昭和57年(1982)9月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 水密性熱収縮チューブの製造方法

① 特 願 昭56—36123

② 出 願 昭56(1981)3月13日

⑦ 発 明 者 古山秀蔵

川崎市川崎区小田栄2丁目1番
1号昭和電線電纜株式会社内

⑧ 発 明 者 白岩政一

川崎市川崎区小田栄2丁目1番

1号昭和電線電纜株式会社内

⑦ 発 明 者 太田稔

川崎市川崎区小田栄2丁目1番

1号昭和電線電纜株式会社内

① 出 願 人 昭和電線電纜株式会社

川崎市川崎区小田栄2丁目1番
1号

④ 代 理 人 弁理士 山田明信

明 細 書

1. 発明の名称

水密性熱収縮チューブの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 塩化ビニル系樹脂組成物の粉末あるいは架橋可能なポリオレフィン系樹脂の粉末を回転成形法にてチューブ状に成形し、冷却した後、前記チューブ内面に、酢酸ビニル含量20～30%のエチレン・酢酸ビニル共重合体の粉末を回転成形法にて被覆し、金型よりとりだした後加熱膨張させることを特徴とする水密性熱収縮チューブの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水密性を有する熱収縮性チューブの製造方法に関する。

従来から熱収縮チューブとしてはポリエチレン樹脂チューブ、塩化ビニル樹脂チューブ、シリコンゴムチューブ等があり、電線、ケーブル等の接続部や端末部の被覆材として多用されている。

これらの熱収縮性チューブは加熱によつて収縮

するが、被着物に対しては単に密着しているだけの状態であるため、海底ケーブルの接続部や端末部等の高圧に水密性が要求されるところに使用した場合、水密性ははなはだ不十分であつた。このためあらかじめ被着物に接着剤を塗布したり、あるいは溶剤で希釈した粘着剤を熱収縮性チューブの内面に塗布し、溶剤を乾燥した粘着性熱収縮チューブ等が検討されているが、接着層あるいは粘着層を均一に設けるのが困難なため、十分な水密性は得られにくかつた。

特に大口径チューブの場合は口径に比例して粘着剤層を厚くしなければならないため、塗布、乾燥工程に時間がかかるという欠点もあつた。

又水密性の良好な樹脂をポリエチレン樹脂チューブ等の内面に、同時に押出して熱収縮性チューブを製造する方法も考えられるが、水密性の樹脂として酢酸ビニル含量が20～30%のエチレン・酢酸ビニル共重合体(BVAと略称する)を用いた場合は、融点が外側の樹脂のそれよりはるかに低いため同時に押出すことは不可能であつた。

BEST AVAILABLE COPY

本発明は、ポリ塩化ビニル樹脂チューブやポリエチレン樹脂チューブの内面に、酢酸ビニル含量が20～30%のEVAから成る水密層を設けた熱収縮チューブの製造方法に関し、詳しくは、塩化ビニル系樹脂組成物の粉末あるいは架橋可能なポリオレフィン系樹脂の粉末を回転成形法にてチューブ状に成形し、冷却した後、前記チューブ内面に、酢酸ビニル含量20～30%のEVAの粉末を回転成形法にて被覆し、金型よりとりだした後、加熱膨張させることを特徴とする、水密性熱収縮チューブの製造方法に関する。

本発明において塩化ビニル系樹脂組成物としてはポリ塩化ビニル樹脂あるいは他の樹脂との混合物に、汎用のフタル酸系可塑剤や炭酸カルシウム等の無機質充填剤が配合された一般的な組成物であり、又架橋可能なポリオレフィン系樹脂としては、加水架橋性のシリコングラフト化ポリオレフィンやジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物の配合されたポリエチレン、あるいは照射によつて架橋するポリエチレン等があげられる。

量を上述のように限定したのは20%より少ないものは水密性に乏しく、30%より多いものは回転成形が困難だからである。このEVAにも汎用の酸化防止剤や充填剤を添加することができる。

本発明においてはまず塩化ビニル系樹脂組成物又は架橋可能なポリオレフィン系樹脂を粉末状にし、この粉末を金型に入れて回転成形を行ない、チューブを製造する。その後樹脂の軟化温度以下まで冷却する。この状態では有機過酸化物の配合されたポリオレフィンの場合は架橋しているが、シリコングラフト化ポリオレフィンの場合は架橋が不十分なので2～8日放置するのが望ましい。次に酢酸ビニル含量が20～30%のEVAの粉末を、前記チューブが密着したままの金型の内側に入れ、再び回転成形法にてチューブ内面に均一にコーティングし、冷却して金型よりとりだし元チューブを製造する。このようにして成形した元チューブを常法により膨張機を使用して加熱膨張させ、熱収縮性チューブを製造する。

このようにして製造された熱収縮性チューブは

なお加水架橋性のシリコングラフト化ポリオレフィンには次のように製造される。すなわちポリエチレン、塩素化ポリエチレン、酢酸ビニル含量の少ないEVA等のポリオレフィンにジクミルパーオキサイド(DOP)等の有機過酸化物とビニルトリメトキシシラン(VTMOB)等の不飽和シランを約200℃で反応させてシリコングラフト化ポリオレフィンを製造し、これにジブチルチンジラウレート(DBTDL)等のシリコン縮合触媒を混合して得られる。このようにして製造された加水架橋性シリコングラフト化ポリオレフィンは空気中の水分により常温でも架橋されるものであるが、数時間で架橋をおえたいときは温水中に浸漬するのが望ましい。

なお上述のチューブ本体を形成する樹脂あるいは樹脂組成物には汎用の酸化防止剤や滑剤等を添加することができる。

本発明において酢酸ビニル含量が20～30%のEVAとしては例えば三井石油化学社製エバフレックス210、220等がある。酢酸ビニル含

水密性に富むため、海底ケーブル等のジョイント部の被覆材として好適である。

次に実施例について説明する。

〔実施例〕

ポリエチレン100重量部にDOP0.2重量部とVTMOB 2重量部とを常法により混合し、約200℃で約5分間加熱しシリコングラフト化ポリエチレンを生成させた。得られたシリコングラフト化ポリエチレンの95重量部を、DBTDL 1%と酸化防止剤2%の入ったポリエチレンの触媒マスターバッチの5重量部とともに押出機に入れ、混練してひも状に押出した後ベレタイザーでペレット状にし、次いで得られたペレットを粉碎して粉末を得た。この粉末を直径60mm、長さ120mmの円筒状の金型に入れ、200℃、20分間回転成形を行なった。その後48時間放置し、冷却させるとともに架橋させた。

次にエバフレックス220(酢酸ビニル含量28%)の粉末をチューブが密着したままの金型の内側に入れ、再び140℃30分間の回転成形

を行なつた。冷えたあと金型よりとりだし、外層の厚さが5mm、内層の水密層の厚さが2mmの元チューブを製造した。その後チューブを加熱、加圧しながらチューブの外径が120mmになるよう膨張成形し、水密性熱収縮チューブを得た。得られたチューブの外層のゲル分率は60%であり、内層の軟化点は約80℃であつた。又チューブの水密性を調べるため、60mmφの金属パイプに、チューブを中央部で20mm巾ラップさせて被覆したものを、60℃の熱水中に336時間浸漬してラップ部からの水の浸入割合を絶縁抵抗の変化で調べた。絶縁抵抗の値はほとんど変化しないことから水密性が非常に良好であることがわかつた。一方ポリエチレンの熱収縮チューブの内面にゴム系の粘着剤を塗布した同じサイズのものについて同様の試験を行なつた結果、絶縁抵抗は大巾に低下した。

代理人弁理士 山 田 明 信



BEST AVAILABLE COPY